


THIN GRAPHITE PLATE AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP59026907
Publication date: 1984-02-13
Inventor(s): MURAKAMI SHIGERU; others: 05
Applicant(s):: SHOWA DENKO KK
Requested Patent:  JP59026907
Application Number: JP19820133812 19820802
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B31/04 ; H01M8/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To manufacture a thin graphite plate having high density and high electrical conductivity, economically in an industrial scale, by adding a liquid thermosetting resin to fine graphite powder graphitized at a high temperature, kneading and forming the mixture to a plate, and thermally curing and carbonizing the plate.

CONSTITUTION:Fine powder of graphite heat-treated at $\geq 2,700$ deg.C and having a particle diameter of $\leq 100\mu\text{m}$ is mixed with a liquid thermosetting resin such as liquid resol-type phenolic resin, etc., and kneaded to obtain a raw material paste 7'. The paste is supplied from the feeding chute 5 to the roll forming apparatus composed of rolls 4, 4' furnished with rubber bands 8 and a receptor chute 6 to obtain a thin formed plate 7. The plate 7 is thermally cured under normal pressure, or cured by pressing its both sides with heat plates under pressure. After curing, the plate is heated and carbonized at the maximum temperature of about 1,000 deg.C to obtain a thin graphite plate having a bulk density of 1.55-1.75g/cm³, a specific resistance of 100-400X10⁻⁵OMEGA-cm, a flexural strength of 300-400kg/ cm², a Young's modulus of 1,500-1,900kg/mm.² and an air permeability of 10⁻⁵- 10⁻³cm³/sec.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—26907

⑪ Int. Cl.³
C 01 B 31/04
H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号
7310—4G
Z 7268—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月13日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 黒鉛製薄板及びその製造法

⑮ 特 願 昭57—133812

⑯ 出 願 昭57(1982)8月2日

⑰ 発 明 者 村上繁

大町市大字大町6850昭和電工株
式会社大町研究所内

⑱ 発 明 者 小松靖門

大町市大字大町6850昭和電工株
式会社大町研究所内

⑲ 発 明 者 渡辺誠

大町市大字大町6850昭和電工株
式会社大町研究所内

⑳ 発 明 者 峯村武夫

大町市大字大町6850昭和電工株
式会社大町研究所内

㉑ 発 明 者 上條強

大町市大字大町6850昭和電工株
式会社大町研究所内

㉒ 発 明 者 金原清

大町市大字大町6850昭和電工株
式会社大町研究所内

㉓ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9
号

㉔ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

黒鉛製薄板及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 黒鉛微粉が熱硬化性樹脂の炭化物により一
体に結合し、

嵩密度 $1.55 \sim 1.7 \frac{g}{cm^3}$ 、比抵抗
 $100 \sim 400 (\times 10^{-5} \Omega - cm)$ 、曲げ強さ
 $300 \sim 400 (kg/cm)$ 、ヤング率 1500
 $\sim 1900 (kg/mm^2)$ 、通気率 $10^{-5} \sim 1.0^{-5}$
(cm/sec) である黒鉛製薄板。

(2) 予め $2700^\circ C$ 以上に熱処理した粒度 100
 μm 以下の黒鉛微粉に液状熱硬化性樹脂を加
え混練したペーストをロール成形機により薄
板状に成形し、次いで常圧下で加熱硬化もし
しくは該薄板の両側に加熱板を当接し加圧しな
がら硬化させ、その後、常法により加熱炭化
処理することを特徴とする嵩密度 $1.55 \sim$
 $1.7 \frac{g}{cm^3}$ 、比抵抗 $100 \sim 400$

($\times 10^{-5} \Omega - cm$)、曲げ強さ $300 \sim 400$
(kg/cm)、ヤング率 $1500 \sim 1900$
(kg/mm^2)、通気率 $10^{-5} \sim 1.0^{-5}$ (cm/sec)
の黒鉛製薄板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高密度、高電導性の黒鉛製薄板及び
その製造法に関する。この薄板はリン酸型等の
燃料電池の電極およびセパレーターとして特に
有効なものである。

例えばリン酸型燃料電池の内部構造の1例を
示せば第1図のようである。

図で1、1' は陰、陽両極であり、通常多孔
質炭素材で構成されている。両極の間にはリン
酸溶液2が満たされていて、周囲はフレキシブ
ルシートで、リン酸溶液を電極間に保持してい
る。両極の外側には隔壁板3、3' が配置され
ている。3は溝で、燃料(H_2 、 O_2 ガス等) 供
給および反応物質(H_2O 等) 除去のために設け
られている。このように構成されたものが単位
ユニットとなり、これが多数積層して電池とな

る。

この電池において隔壁板は各ユニットセルの接続線の代り、さらには H_2 ガスと O_2 ガスの隔離のために使用されるものである。

従って隔壁板としては比抵抗、通気率が小さい等の性質が要求される。

本発明はこれらの要請に適合した黒鉛板及びその製造方法を提供するものである。勿論、この黒鉛板はその他の用途に使用できることは言うまでもない。

一般に炭素材はコークス、黒鉛等の粉、粒とビッチ、樹脂等のバインダーを混練し、これを所望の形状に成形後、焼成、黒鉛化し、さらに加工工程を経てつくられる。また熱硬化性樹脂そのもの、例えばフルフリルアルコール等の重合物を加熱、炭化して所謂ガラス状炭素もつくられる。

しかし特定の用途に応じたすべての特性を満足するものは得難い。例えば上記した前者の方法では電導性は良いが、通気性の点では満足す

べき状態にない。またガラス状炭素は通気性は殆んどないが、電導性が比較的悪く、コスト高である。その他炭素材には熱分解黒鉛でつくられたものがある。これは炭化水素の熱分解で炭素を析出させたもので、炭素の配向性、電気伝導度がよく、また高密度で通気性の小さいものが得られるが、ある程度以上大きな成形体を工業的に量産することは困難である。

本発明は燃料電池用セパレーターとして優れた特性を有する新規な黒鉛製薄板を加工工程を経ず、製品サイズの大型化による装置的制約を解消した特殊な方法により、工業的かつ経済的に製造することを可能としたものである。

本発明の黒鉛製薄板は嵩密度 $1.55 \sim 1.7 \times 10^{-5}$ (g/cm^3)、比抵抗 $100 \sim 400$ ($\times 10^{-5} \Omega \cdot cm$)、曲げ強さ $300 \sim 400$ (kg/cm)、ヤング率 $1500 \sim 1900$ (kg/md)、通気率 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ (cm/sec)の特性を有するものである。

上記の特性の中で比抵抗、通気率は小さい程よいが、一般的製法による混練、成形、焼成、

黒鉛化工程を経て得られる炭素材料では、通気率を 10^{-5} (cm/sec)より低くすることは困難である。この特性値の上限は上記した値より大きいと燃料電池の隔壁板のような用途には適さなくなる。

これらの制限は用途上および製法上の限界から設定されたものである。電池の隔壁板として使用した場合、比抵抗が前記の上限値より大きいとジュール発熱によるエネルギーロスが大きくなり発電効率の低下をきたす。

通気率が 10^{-5} (cm/sec)より大きいと燃料ガス(H_2, O_2)等の隔離が困難となる。機械的特性は圧縮強度、 $50 kg/cm$ 以上でないと電池を組み立てる際等のハンドリングに支障をきたす。

本発明の製造法によれば単なる薄板はもちろんであるが、第2図に示すロールにリブ等を付すことにより加工工程を経ずに第1図に示すような溝付薄板の製品をつくることことができる。

次に製造法について説明する。

原料は黒鉛粉末と熱硬化性樹脂である。黒鉛粉末は製品の特性を前記の範囲にするために予め $2700^\circ C$ 以上のような高温で黒鉛化熱処理された $100 \mu m$ 以下の粒度の粉末を使用する。黒鉛でないコークス粉末を用いた場合には、前記特性を満足することがむずかしい。熱硬化性樹脂としては粘度 $26,000 cP$ 以上のレゾール系液状フェノール樹脂が特に適する。ビッチや熱可塑性樹脂では成形時の形状を最終製品まで保持することが難しく、また前記特性を満足する製品を得ることも難しい。

黒鉛粉末と樹脂との混合比は前者 100 重量部に対し、後者 $17 \sim 30$ 重量部が適する。この範囲より少ないとペーストの成形性が悪く多いと硬化、焼成時にヒビ等の組織不良を誘発する。

両者をよく混練し、得られたペーストを第2図に示す原理のロール成形機により薄板状に成形する。図において4、4'はロール、5は原料ペースト(7')の供給用シュート、6は成形板7を受けるシュートを示す。ロールエッジ部

には成形性を向上させる為厚さ5~10mm×巾10mmのゴムバンドがまかれている(8)。また9は成形の際、自重により成形板が変形や割れを起さない為のサポートスライダである。

このようにロール成形により、加圧すると同時に延伸することにより、成形体を十分に緻密化することができる。成形温度は常温~150℃の範囲である。成形体は次に第3図に示すような装置で加圧しつつ硬化するかもしれない乾燥器(赤外線、電熱等)中で平板に挟んだ状態で硬化させる。

図10では鋼板で、その表面に枠10'を載せる(9)図)。枠の厚みは成形・硬化後の成形体の厚さに等しい。

枠内にロール成形された薄板を置き、その上に鋼板11を載せ、これら鋼板で成形体を挟み、それらの両側にシーズ・ヒーターを埋め込んだ黒鉛ブロック12、12'を設けた。13はヒーターのリード線である(10)および(11)図)。ブロック12に加重をかけることにより圧力が調

節される。加圧硬化温度は樹脂が硬化する140~170℃程度でよく、その後周知の炉により焼成処理を行ない製品とする。また溝付薄板を得る為にはリブ付ロールによる成形、若しくは第3図における鋼板の代りにリブ付鋼板を用いる。

実施例

黒鉛微粉 80重量部(粒度44μ以下99%、予熱処理温度3,000℃)

フェノール樹脂 20重量部

(レゾール系、粘度27,200c・p)

常温にて混和したペーストをロール成形(周速度0.3m/mm)し、4mm厚みのシートと成す。これを硬化させた後、1,000℃/10時間の昇温速度で最高温度1,000℃に熱処理し製品と成す。

ロール成形後、鋼板に挟んで無加圧で硬化した場合の製品特性

サイズ; 300×400mm×厚み3.8mm

嵩密度 1.551(g/cm³)

比抵抗 190×10⁻⁵(Ω-cm)

曲げ強さ 308(kg/cm²)

ヤング率 1,520(kg/mm²)

通気率 9.1×10⁻⁴(cm/sec)

ロール成形後加圧硬化(0.1kg/cm²)した場合

製品の製品特性

サイズ; 300×400mm×厚み3.2mm

嵩密度 1.703(g/cm³)

比抵抗 165×10⁻⁵(Ω-cm)

曲げ強さ 323(kg/cm²)

ヤング率 1,668(kg/mm²)

通気率 3.5×10⁻⁵(cm/sec)

4. 図面の簡単な説明

第1図はリン酸型燃料電池の内部構造の1例を示す斜視図、第2図はロール成形の概略斜視図、第3図は焼成装置の1例を示す平面図及び側面図である。

1、1'...陰極及び陽極

2.....リン酸溶液

3.....隔壁板

4、4'...ロール

7.....成形板

7'.....ペースト

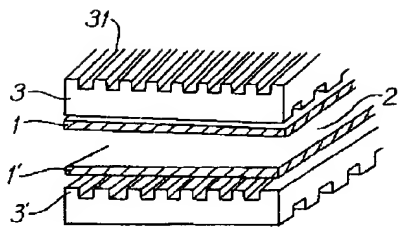
10.....鋼板

12.....黒鉛ブロック

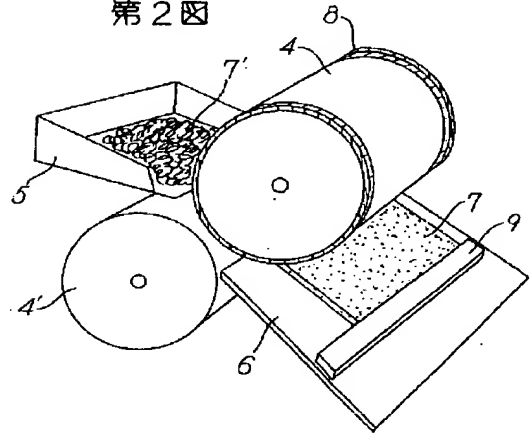
特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 菊地 精一

第1図



第2図



第3図

